

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/15745

09.12.03

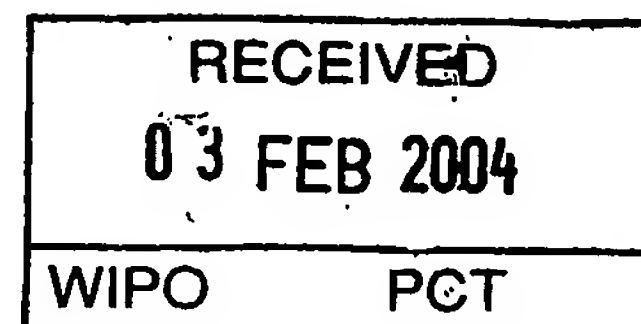
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月9日

出願番号  
Application Number: 特願2002-356545  
[ST. 10/C]: [JP2002-356545]

出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社  
ナミックス株式会社

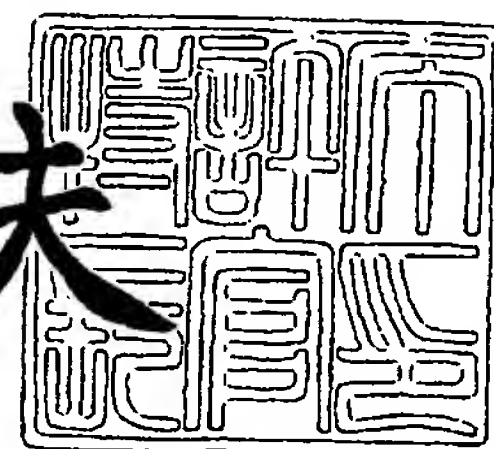


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年1月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KP-10615  
【提出日】 平成14年12月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 木村 猛  
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 高田 和  
【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内

【氏名】 駒形 道典  
【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内

【氏名】 北村 昌弘  
【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内

【氏名】 横山 公憲  
【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 591252862

【氏名又は名称】 ナミックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

【選任した代理人】

【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100113653

【弁理士】

【氏名又は名称】 東田 幸四郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705582

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 外部電極を備えた電子部品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高融点の導電粒子及び融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品。

【請求項 2】 高融点の導電粒子が、A g、C u、N i、Z n、A l、P d、A u、P t又はこれらの合金からなる群から選択されるの金属粉末を一種以上含む導電粒子である、請求項 1 記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 3】 融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末が、S n、S n Z n、S n A g、S n C u、S n A l、S n P b、I n、I n A g、I n Z n、I n S n、B i、B i A g、B i N i、B i S n、B i Z n又はB i P bからなる群から選択される一種以上の金属粉末である、請求項 1 又は 2 記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 4】 8 0 ℃～4 0 0 ℃、1 分～6 0 分の硬化により形成された外部電極を有する、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 5】 外部電極表面にN i 層を形成し、次いでS n 層を形成した、請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項 6】 積層セラミック電子部品が、コンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター並びにL C、C R、L R及びL C R複合部品のいずれかよりなる、請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層セラミック電子部品に関する。特に、基板への実装やメッキ処理に適し、高い信頼性を有する積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

例えば、積層セラミック電子部品の一例である、図 1 に示す積層セラミックコ

ンデンサ 1 の外部電極 4 は、一般に焼成型導電ペースト又は熱硬化性導電ペーストを用い、以下のような方法により形成される。

【0 0 0 3】

第一の方法は、例えば、ビヒクルに A g、C u 等の導電粒子とガラスフリットとを混合した焼成型導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極 3 の取り出し面に塗布し、乾燥した後、窒素等の不活性ガス雰囲気下、5 0 0 ～ 9 0 0 ℃ の高温で焼成することにより、外部電極 4 を形成する方法である。

【0 0 0 4】

第二の方法は、熱硬化性樹脂に A g 粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極 3 の取り出し面に塗布後、1 5 0 ～ 2 5 0 ℃ の低温で熱硬化させることにより、外部電極 4 を形成する方法である（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0 0 0 5】

第三の方法は、熱硬化性樹脂に酢酸銀等の熱分解性有機金属体、A g 粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極 3 の取り出し面に塗布後、3 5 0 ℃ で熱硬化させることにより、外部電極 4 を形成する方法である（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0 0 0 6】

いずれの方法においても、得られたコンデンサ素子を基板等へはんだ付け実装する際の接着強度を高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキ 5 が施される。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキにより N i メッキが施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキや S n メッキが施される。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特開平 6 - 2 6 7 7 8 4 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 1 8 2 8 8 3 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記第一の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、高温焼成時に導電ペースト中のガラスフリット成分がコンデンサ素子内部に拡散することにより、ガラス浮きによるメッキ付き不良や、基板へのはんだ付け実装時のクラック発生等の不具合がある。さらにメッキ処理時に焼結体にメッキ液が浸透することにより、静電容量が設計値を下回ったり、絶縁抵抗の劣化が起こる等、コンデンサ性能の信頼性に問題がある。

#### 【0 0 0 9】

一方、第二の熱硬化性導電ペーストを用いて低温で熱硬化した方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、上述の基板への実装時やメッキ処理時の課題は解決し得るが、硬化温度が低いため、導電ペースト中の A g 粉末等の導電粒子と内部電極との金属同士の固相拡散が進行せず、内外電極の接合不良により設計された静電容量等の電気特性が得られず信頼性に劣る。

#### 【0 0 1 0】

また、第三の熱分解性有機金属体を含有する熱硬化性導電ペーストを用いて形成された外部電極を有するコンデンサは、添加された酢酸銀とアミンにより、ペーストのポットライフが短くなる、耐湿寿命における絶縁劣化が起こる等の不具合がある。

#### 【0 0 1 1】

本発明は、外部電極の形成及び続くメッキ処理における、従来技術が抱える上述の課題を解決することを目的とする。すなわち、上記熱硬化性導電ペーストの有する内外電極の接合性の課題を解決し、基板への実装やメッキ処理に適し、高い信頼性を有する積層セラミック電子部品を提供することを目的とする。

#### 【0 0 1 2】

##### 【課題を解決する為の手段】

本発明は、外部電極を形成する熱硬化性導電ペーストに、従来用いられている高融点の導電粒子に加えて、融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末を併用することにより、内外電極の接合性に優れ、かつ基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品が得られることを見出したものである。

#### 【0 0 1 3】



熱硬化性導電ペーストが、従来用いられている高融点の導電粒子に加えて、融点が300℃以下の金属粉末を含むことにより、80℃～400℃程度の低い硬化温度であっても、導電ペースト中の金属粉末と内部電極との固相拡散が進行し、優れた内外電極の接合性を得ることが可能となる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の積層セラミック電子部品は、高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有することを特徴とする。本発明に用いる熱硬化性導電ペーストは、熱硬化性樹脂に高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末を混合することを特徴とするが、所望によりさらに硬化触媒、硬化剤及び／又は有機溶剤等を含むことが出来る。

#### 【0015】

高融点の導電粒子として、Ag、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au、Pt又はこれらの合金からなる高融点の金属粉末が挙げられる。これらを単独もしくは2種類以上併用してもよい。なお、ここで高融点の金属粉末とは、融点400℃以上のものであり、特に600℃以上のものが好ましい。これらの高融点の導電粒子のうち、優れた導電性が比較的容易に得られることから、Cu、Ni、Ag及びAg合金の金属粉末が好ましく、Ag及びAg合金の金属粉末が特に好ましい。Ag合金としては、Agを主成分とするAgCu合金、AgAu合金、AgPd合金、AgNi合金等が挙げられる。

#### 【0016】

融点が300℃以下の金属粉末として、Sn、SnZn、SnAg、SnCu、SnAl、SnPb、In、InAg、InZn、InSn、Bi、BiAg、BiNi、BiSn、BiZn又はBiPbが挙げられる。これらを単独もしくは2種類以上併用してもよい。内外電極の接合性の観点から、特にSn及びSn合金の金属粉末が好ましい。

#### 【0017】

高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末の形状は、球状、りん片状、針状等、どのような形状のものであってもよい。これらの平均粒子寸法は、

印刷又は塗布の後に優れた表面状態を与え、また、形成した電極に優れた導電性を与えることから、 $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。なお、ここで平均粒子寸法とは、球状の場合は粒子径、りん片状の場合は粒子薄片の長径、針状の場合は長さのそれぞれ平均をいう。

#### 【0018】

熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び融点が $300^\circ\text{C}$ 以下の金属粉末の構成比率は、熱硬化性導電ペーストが良好な印刷適性を示し、得られた電極層が良好な導電性を示すことから、高融点の導電粒子、融点が $300^\circ\text{C}$ 以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、 $60 \sim 98$ 重量%が好ましく、 $70 \sim 95$ 重量%がより好ましい。また融点が $300^\circ\text{C}$ 以下の金属粉末の構成比率は、高融点の導電粒子と融点が $300^\circ\text{C}$ 以下の金属粉末の合計重量に対し、 $0.1 \sim 20$ 重量%が好ましく、 $1 \sim 20$ 重量%がより好ましく、特に $5 \sim 20$ 重量%がより好ましい。

#### 【0019】

熱硬化性導電ペーストに用いられる樹脂は、バインダとして機能するものであり、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂のようなアミノ樹脂；ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、脂環式等のエポキシ樹脂；オキセタン樹脂；レゾール型、ノボラック型のようなフェノール樹脂；シリコーンエポキシ、シリコーンポリエステルのようなシリコーン変性有機樹脂等が好ましい。これらの樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。またこれらの熱硬化性樹脂と併せて熱可塑性樹脂を使用してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、マレイミド樹脂等が好ましい。

#### 【0020】

樹脂として、常温で液状である樹脂を用いると、希釈剤としての有機溶剤の使用量を低減することが出来るため好ましい。このような液状樹脂としては、液状エポキシ樹脂、液状フェノール樹脂等が例示される。また、これらの液状樹脂に相溶性があり、かつ常温で固体ないし超高粘性を呈する樹脂を、混合系が流動性を示す範囲内でさらに添加混合してもよい。そのような樹脂として、高分子量の



ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジグリシジルビフェニル、ノボラックエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂；レゾールフェノール樹脂、ノボラックフェノール樹脂等が例示される。

#### 【 0 0 2 1 】

エポキシ樹脂を用いる場合、硬化機構としては、自己硬化性樹脂を用いても、アミン類、イミダゾール類、酸無水物又はオニウム塩のような硬化剤や硬化触媒を用いてもよく、アミノ樹脂やフェノール樹脂を、エポキシ樹脂の硬化剤として機能させてもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

熱硬化性導電ペーストに使用されるエポキシ樹脂は、フェノール樹脂によって硬化するものが好ましい。フェノール樹脂としては、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられるフェノール樹脂初期縮合物であればよく、レゾール型でもノボラック型でもよいが、硬化の際の応力が緩和され、優れた耐ヒートサイクル性を得るためには、その 5 0 重量%以上がアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型のフェノール樹脂であることが好ましい。また、アルキルレゾール型ノフェノール樹脂の場合、優れた印刷適性を得るためには、平均分子量が 2, 0 0 0 以上であることが好ましい。これらのアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型フェノール樹脂において、アルキル基としては、炭素数 1 ~ 1 8 のものを用いることができ、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシルのような炭素数 2 ~ 1 0 のものが好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

これらのうち、優れた接着性が得られ、また耐熱性も優れていることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせが特に好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせを用いる場合、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の重量比が、4 : 1 ~ 1 : 4 の範囲が好ましく、4 : 1 ~ 1 : 2 がさらに好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

熱硬化性導電ペースト中の樹脂の配合量は、印刷適性と、硬化して得られる電

極層の導電性から、高融点の導電粒子、融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、2 ～ 4 0 重量%が好ましく、5 ～ 3 0 重量%がより好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

熱硬化性導電ペーストは、導電粒子及び樹脂の種類と量を選択し、また必要に応じて希釈剤を用いることにより、所望の電子部品のセラミック複合体に印刷又は塗布する方法に応じて、適切な粘度に調製することが出来る。例えば、スクリーン印刷に用いられる場合、常温における導電ペーストの見掛け粘度は、1 0 ～ 5 0 0 Pa・sが好ましく、1 5 ～ 3 0 0 Pa・sがより好ましい。希釈剤としては、有機溶剤が用いられるが、有機溶剤は樹脂の種類に応じて選択され、その使用量は用いられる高融点の導電粒子、融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末及び樹脂の種類とその構成比、並びに導電ペーストを印刷又は塗布する方法等により任意に選択される。

#### 【 0 0 2 6 】

有機溶剤としては、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリンのような芳香族炭化水素類；テトラヒドロフランのようなエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンのようなケトン類；2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドンのようなラクトン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、更にこれらに対応するプロピレングリコール誘導体のようなエーテルアルコール類；それらに対応する酢酸エステルのようなエステル類；並びにマロン酸、コハク酸等のジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステルのようなジエステル類が例示される。有機溶剤の使用量は、用いられる導電粒子及び樹脂の種類と量比、並びに導電ペーストを印刷又は塗布する方法等により、任意に選択される。

#### 【 0 0 2 7 】

熱硬化性導電ペーストには、このほか、必要に応じて、分散助剤として、ジイ

ソプロポキシ（エチルアセトアセタト）アルミニウムのようなアルミニウムキレート化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタナートのようなチタン酸エステル；脂肪族多価カルボン酸エステル；不飽和脂肪酸アミン塩；ソルビタンモノオレエートのような界面活性剤；又はポリエステルアミン塩、ポリアミドのような高分子化合物等を用いてもよい。また、無機及び有機顔料、シランカップリング剤、レベリング剤、チキソトロピック剤、消泡剤等を配合してもよい。

#### 【 0 0 2 8 】

熱硬化性導電ペーストは、配合成分を、ライカイ機、プロペラ攪拌機、ニーダー、ロール、ポットミル等のような混合手段により、均一に混合して調製することが出来る。調製温度は、特に限定されないが、例えば常温、2 0 ℃～3 0 ℃で調製することが出来る。

#### 【 0 0 2 9 】

このようにして得られた高融点の導電粒子及び融点が3 0 0 ℃以下の金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストを用いて、本発明の外部電極を有する積層セラミック電子部品は、公知の方法に従って形成される。例えば熱硬化性導電ペーストを、積層セラミックコンデンサのセラミック複合体の内部電極取り出し面に、スクリーン印刷、転写、浸漬塗布等、任意の方法で印刷又は塗布する。通常、硬化後の外部電極の厚さは、好ましくは1～3 0 0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2 0～1 0 0  $\mu\text{m}$ になるような厚さに印刷又は塗布する。有機溶剤を用いる場合は、印刷又は塗布の後、常温で、又は加熱によって、該溶剤を揮散させる。次いで特に不活性ガス雰囲気下に置くことなく、8 0～4 0 0 ℃で、例えばペースト中の樹脂がフェノール樹脂を硬化剤として用いるエポキシ樹脂の場合、1 5 0～3 0 0 ℃で、1～6 0 分の硬化を行い、外部電極を得る。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明で用いられる積層セラミック電子部品のセラミック複合体は、いずれか公知の方法で作製されるものであってよい。なお本発明においてセラミック複合体とは、セラミック層と内部電極層を交互に積層した積層体を焼成したものや、樹脂・セラミックハイブリッド材料と内部電極を交互に積層した積層体をいう。セラミック層又は樹脂・セラミックハイブリッド材料は、その所望の電子部品に

適した性質、例えばコンデンサであれば誘電性、を有するもので、いずれか公知の方法で得られるものであってよい。また内部電極層も特に限定されるものではないが、安価で入手の容易な卑金属、例えばNi、Cu等を内部電極として使用しているものが好ましい。本発明の積層セラミック電子部品は、例えばコンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター、インダクタ並びにLC、CR、LR及びLCR複合部品等であってよい。

#### 【0031】

得られた積層セラミック電子部品は、基板等へはんだ付け実装する際の接着強度を高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキが施される。メッキ処理は公知の方法に従って行なわれるが、環境への配慮からPbフリーメッキが施されるのが好ましい。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキによりNiメッキが施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキやSnメッキが施される。

#### 【0032】

このようにして得られた高融点の導電粒子及び300℃以下の融点を有する金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極層にメッキを施した積層セラミック電子部品は、内外電極の接合性等、電気特性に優れ、回路基板等への実装に適した有用なものである。

#### 【0033】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、これらの例において、部は重量部を示す。

#### 【0034】

##### 〔導電ペーストの調製〕

実施例及び比較例で使用した導電ペーストの組成は、以下の表1のとおりである。

#### 【0035】

【表 1】

表 1 .

	導電ペースト		
	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
球状銀粉末A	50	—	—
球状銀粉末B	—	75	55
リンペン状銀粉末C	25	—	—
リンペン状銀粉末D	—	10	15
ホウ珪酸バリウム系ガラス	5	—	—
錫粉末	—	—	15
エチルセルロース	3.5	—	—
レゾール型フェノール樹脂	—	9.5	9.5
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	—	5.5	5.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	—	0.4	0.3
ブチルカルビトールアセタート	9.5	—	—
ブチルカルビトール	—	11.0	9.5

## 【0036】

表1において、球状銀粉末Aは平均粒子寸法 $0.3\mu\text{m}$ 、純度99.5%以上；球状銀粉末Bは平均粒子寸法 $0.5\mu\text{m}$ 、純度99.5%以上；リンペン状銀粉末Cは平均粒子寸法 $12\mu\text{m}$ 、純度99%以上；リンペン状銀粉末Dは平均粒子寸法 $5\mu\text{m}$ 、純度99%以上（以上銀粉末A～Dはナミックス（株）製）のもの、また錫粉末は、球状粉末で平均粒子寸法 $4\mu\text{m}$ 、純度99%以上のものを使用した。またレゾール型フェノール樹脂は数平均分子量3000、ビスフェノールA型エポキシ樹脂は数平均分子量900のものを使用した。

## 【0037】

表1に示す組成に基づいて、粉末、樹脂、添加剤、溶剤等を配合し、ロールミルにより均一になるまで混練した後、さらに溶剤としてブチルカルビトールを加えペースト粘度が $20\text{Pa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ になるように調整した。

## 【0038】

〔積層セラミックコンデンサ試料の作成〕

比較例1（比較コンデンサ：焼成型電極の作成）

表1に示した組成を有する導電ペーストA（焼成型）を、チップ積層コンデン



サのセラミック複合体（2 1 2 5 タイプ、B 特性、N i 内部電極、理論容量 1 0 0 n F）の内部電極取り出し面に、焼成後の厚さが 5 0  $\mu$ m 程度になるように均一に浸漬塗布し、1 5 0  $^{\circ}$ C で 1 0 分間乾燥した後、大気中で 6 5 0  $^{\circ}$ C、1 0 分間、その前後に所定温度までの昇温と徐冷に要する時間を含めて約 6 0 分間加熱することにより焼成し、外部電極を形成した。続いてワット浴で N i メッキを行い、次いで電気メッキにより S n メッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

#### 【0 0 3 9】

比較例 2（比較コンデンサ：熱硬化性電極の作成）

表 1 に示した導電ペースト B（熱硬化性）を、前出のチップ積層コンデンサのセラミック複合体の内部電極取り出し面に、硬化後の厚さが 4 0 ～ 8 0  $\mu$ m になるように浸漬塗布し、1 5 0  $^{\circ}$ C で 1 0 分間乾燥した後、大気中のベルト炉で 3 0 0  $^{\circ}$ C、1 0 分の硬化を行い外部電極を形成した。続いてワット浴で N i メッキを行い、次いで電気メッキにより S n メッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

#### 【0 0 4 0】

実施例 1（熱硬化性電極の作成）

表 1 に示した導電ペースト C（熱硬化性）を、比較例 2 の条件で塗布、乾燥、硬化、メッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

#### 【0 0 4 1】

〔測定〕

上記で得られたチップ積層コンデンサ素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷された P b フリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶解するような温度、例えば 2 5 0 ～ 2 6 0  $^{\circ}$ C の温度ではんだ接合を行い、電気特性、接合強度の試験試料とした。試料の初期電気特性（静電容量、 $\tan \delta$ ）を A g i l e n t 製 4 2 7 8 A で測定し、基板電極との接合強度（せん断強度）をアイコーエンジニアリング製卓上強度試験機で測定した後、耐ヒートサイクル性試験（5 5  $^{\circ}$ C / 1 2 5  $^{\circ}$ C（3 0 分 / 3 0 分）；1 4 1、2 6 5 及び 5 4 5 サイクル）後の電気特性及び接合強度を同様に測定した。結果を表 2 に示す。

#### 【0 0 4 2】



【表 2】

表 2

			比較例 1	比較例 2	実施例 1
電気特性	静電容量 n F	初期	3	9 0	1 0 0
		1 4 1 サイクル後	3	8 4	9 9
		2 6 5 サイクル後	3	7 4	9 9
		5 4 5 サイクル後	3	5 6	9 8
電気特性	tan $\delta$ %	初期	—	1. 5	1. 4
		1 4 1 サイクル後	—	5. 5	1. 4
		2 6 5 サイクル後	—	1 8. 5	1. 4
		5 4 5 サイクル後	—	4 1	1. 4
接合強度	(N)	初期	1 0	1 0	1 0
		1 4 1 サイクル後	1 0	1 0	1 0
		2 6 5 サイクル後	1 0	1 0	1 0
		5 4 5 サイクル後	1 0	1 0	1 0

## 【0043】

本発明の実施例で得られたコンデンサの電気特性は、初期及びヒートサイクル後においても静電容量の減少が少なく、コンデンサとして優れていることが示された。一方比較例 1 で得られたコンデンサ（焼成型メッキ下地銀電極）は、接合不良で Ni 内部電極とのコンタクトが得られない為、全く電気特性が得られなかった。さらに比較例 2 で得られた従来の熱硬化性導電ペーストから得られたコンデンサは、耐ヒートサイクル性試験（545 サイクル）後、静電容量は初期値の約 60% にまで減少し、tan  $\delta$  は初期値の約 30 倍まで増加しており、コンデンサとしての信頼性に乏しかった。

## 【0044】

## 実施例 2 ～ 9

熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び／又は融点 300℃以下の金属粉末を、他の金属種に変更した場合について検討するため、以下表 3 及び表 4 に示す組成で上記と同様の方法により、熱硬化性導電ペーストを調製し、さらに調製したペーストを用い、実施例 1 と同様の方法でコンデンサ試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。得られたコンデンサは実施例 1 と同様、良

好な電気特性及び接合強度を示した。

【 0 0 4 5 】

【表 3】

表 3

組成	実施例2	実施例3	実施例4
球状銀粉末 B <sup>※</sup>	55	70	60
リンペン状銀粉末 D <sup>※</sup>	15	10	15
融点300℃以下の金属種	Sn/Zn=3/1	In	Sn/Bi=4/1
	15	5	10
レゾール型フェノール樹脂 <sup>※</sup>	6	10	10
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 <sup>※</sup>	9	5	5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.3	0.5	0.3
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	10	10	10
電気特性      静電容量 (nF)	101	100	101
電気特性 $\tan \delta$ (%)	1.4	1.4	1.4
接合強度 (N)	10	10	10

注) 表中<sup>※</sup>は、表 1 と同義

【 0 0 4 6 】

【表 4】

表 4

組成	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
高融点の導電粒子	Ag/Cu=3/1 55	Ni 55	Ag/Zn=3/1 55	Al 55	Au 55
リンペン状銀粉末D <sup>※</sup>	15	15	15	15	15
低融点金属：Sn/Zn=3/1	15	15	15	15	15
レゾール型フェノール樹脂 <sup>※</sup>	6	6	6	6	6
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 <sup>※</sup>	9	9	9	9	9
2-エチル-4-メチルイミ ダゾール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ジエチレングリコールモノブ チルエーテル	10	10	10	10	10
電気特性 静電容量 (nF)	100	100	100	100	100
電気特性 tan δ (%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
接合強度 (N)	10	10	10	10	10

注) 表中※は、表 1 と同義

## 【0 0 4 7】

## 実施例 1 0 ~ 1 6

実施例 1 で用いた熱硬化性導電ペースト C の融点 3 0 0 °C 以下の金属粉末を、錫粉末から S n A g (9/1)、S n C u (9/1)、S n A l (9/1)、S n P b (9/1)、I n A g (8/2)、I n Z n (8/2)、B i P b (8/2) 粉末 (平均粒子寸法 4 ~ 6 μm) に置き換えた以外は同様の方法で熱硬化性導電ペーストを調製し、さらに調製したペーストを用い、実施例 1 と同様の方法で試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。得られたコンデンサは、静電容量が 9 9 ~ 1 0 1 nF、tan δ が 1. 4 %、接合強度が 1 0 N と、良好な電気特性及び接合強度を示した。

## 【0 0 4 8】

〔積層セラミックサーミスタ試料の作成〕

## 比較例 3

特開 2 0 0 0 - 3 5 7 6 0 3 に記載の手順に従い、内部電極に A g - P d 電極を使用したチップ積層サーミスタのセラミック複合体を作成した。3 × 3 × 5 mm

の角柱状の両端子（内部電極取り出し面）に、硬化後の厚さが  $40 \sim 80 \mu\text{m}$  になるよう、前記比較例 1 で使用した焼成型導電ペースト A を浸漬塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で 10 分乾燥後、 $600^\circ\text{C}$  でのキープ時間 10 分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層サーミスタを得た。

## 【0049】

## 比較例 4 及び実施例 17

前出のチップ積層サーミスタのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが  $40 \sim 80 \mu\text{m}$  になるよう、前記比較例 2 及び実施例 1 で使用した熱硬化性導電ペースト B 及び C を各々浸漬塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で 10 分乾燥後、大気中のベルト炉で  $300^\circ\text{C}$ 、10 分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層サーミスタを得た。

## 【0050】

## 〔測定〕

上記で得られたチップ積層サーミスタ素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷された Pb フリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶解するような温度、例えば  $250 \sim 260^\circ\text{C}$  の温度ではんだ接合を行い、試験試料とした。試料の初期電気特性（抵抗値）を Agilent 製 4278A で測定した後、耐ヒートサイクル性試験（ $55^\circ\text{C} / 125^\circ\text{C}$ （30分 / 30分）；1000 サイクル）後の抵抗値を同様に測定した。

## 【0051】

## 【表 5】

表 5

	比較例3	比較例4	実施例17
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
電気特性 抵抗値 (k $\Omega$ ) 初期	5	6.5	5
1000サイクル後	6.3	9	5

## 【 0 0 5 2 】

本発明の実施例 1 7 で得られたチップ積層サーミスタは、耐ヒートサイクル試験後も抵抗値に変化が無い、サーミスタとして優れたものであることが示された。

## 【 0 0 5 3 】

〔積層セラミックバリスター試料の作成〕

## 比較例 5

特開平 2 - 5 8 8 0 7、特開平 8 - 9 7 0 0 6 等に記載の手順に従い、内部電極に A g - P d 電極を使用した酸化亜鉛系積層バリスターのセラミック複合体を作成した。3 × 3 × 5 mm の角柱状の両端子に、硬化後の厚さが 4 0 ~ 8 0 μ m になるよう、前記比較例 1 で使用した焼成型導電ペースト A を浸漬塗布し、1 5 0 °C で 1 0 分乾燥後、6 0 0 °C でのキープ時間 1 0 分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴で N i メッキを行い、次いで電気メッキにより S n メッキを行い、チップ積層バリスターを得た。

## 【 0 0 5 4 】

## 比較例 6 及び実施例 1 8

前出のチップ積層バリスターのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが 4 0 ~ 8 0 μ m になるよう、前記比較例 2 及び実施例 1 で使用した熱硬化型導電ペースト B 及び C を各々浸漬塗布し、1 5 0 °C で 1 0 分乾燥後、大気中のベルト炉で 3 0 0 °C、1 0 分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴で N i メッキを行い、次いで電気メッキにより S n メッキを行い、チップ積層バリスターを得た。

## 【 0 0 5 5 】

〔測定〕

上記で得られたチップ積層バリスター素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷された P b フリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶融するような温度、例えば 2 5 0 ~ 2 6 0 °C の温度ではんだ接合を行い、試験試料とした。試料の初期電気特性（バリスター電圧）を測定した後、湿中加電：8 5 °C、8 5 R H %、1 0 0 0 時間定電流印可後の電気特性（バリスター電圧）を

同様に測定した。クラック発生数は、湿中加電試験後上記試料を 5 0 倍の光学顕微鏡で観察した。

## 【 0 0 5 6 】

【表 6】

表 6

	比較例5	比較例6	実施例18
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
バリスター電圧不良数	15/100	5/100	0/100
クラック数	8/100	0/100	0/100

## 【 0 0 5 7 】

本発明の実施例 1 8 で得られたチップ積層バリスターは、湿中加電試験後もバリスター電圧の変化が少なく、素子本体のクラック発生数も少ない、バリスターとして優れたものであることが示された。

## 【 0 0 5 8 】

〔LCR 積層部品試料の作成〕

## 比較例 7

特開 2 0 0 2 - 3 1 4 4 5 5、特開 2 0 0 2 - 2 0 8 8 7 3、特開平 1 0 - 3 1 2 9 3 4、特開平 6 - 2 3 2 0 0 5 等に記載の手順に従い、LCR を積層した模擬チップで、内部電極に A g 電極を使用した L C R 積層チップのセラミック複合体を作成した。誘電体、フェライトシートを積層した 7 × 7 × 5 mm の角柱状の両端子に、硬化後の厚さが 4 0 ~ 8 0 μ m になるよう、前記比較例 1 で使用した焼成型導電ペースト A を浸漬塗布し、1 5 0 ° C で 1 0 分乾燥後、6 0 0 ° C でのキープ時間 1 0 分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴で N i メッキを行い、次いで電気メッキにより S n メッキを行い、L C R 積層部品を得た。

## 【 0 0 5 9 】

## 比較例 8 及び実施例 1 9

前出の L C R 積層チップのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが 4 0



～80  $\mu\text{m}$ になるよう、前記比較例 2 及び実施例 1 で使用した熱硬化性導電ペースト B 及び C を各々浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、大気中のベルト炉で300℃、10分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、LCR積層部品を得た。

#### 【0060】

##### 〔測定〕

上記で得られたLCR積層部品を、0.8mm厚のFR4基板にハンダペーストが充分溶融するような温度、例えば250～260℃の温度ではんだ接続し、耐ヒートサイクル性試験（55℃／＋125℃（30分／30分）；2000サイクル）を実施した。耐ヒートサイクル性試験前後のアンテナの送受信特性をAgilent製E5071Aネットワークアナライザーで測定し、送信側の挿入損失が1.5dB以上、受信側の減衰率が30dB未満を不良個数として示した。

#### 【0061】

##### 【表7】

表 7

	比較例7	比較例8	実施例19
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
耐ヒートサイクル性試験 2000サイクル	7/10	6/10	0/10

#### 【0062】

本発明の実施例 1 9 で得られたLCR積層部品は、耐ヒートサイクル試験後もアンテナ特性に変化が少なく、LCR積層部品として優れたものであることが示された。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明の熱硬化性導電ペーストにより形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品は、低温で硬化が可能のため、従来の焼成型導電ペーストで見られ

た高温で焼成することによる不具合を発生させることがなく、焼成時に窒素雰囲気を使用することなく積層セラミック電子部品を得ることが出来る。また従来の熱硬化性導電ペーストのように電気特性の劣化を生じることもない。よって電気特性に優れ、基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品を得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

積層セラミック電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサの模式図である。

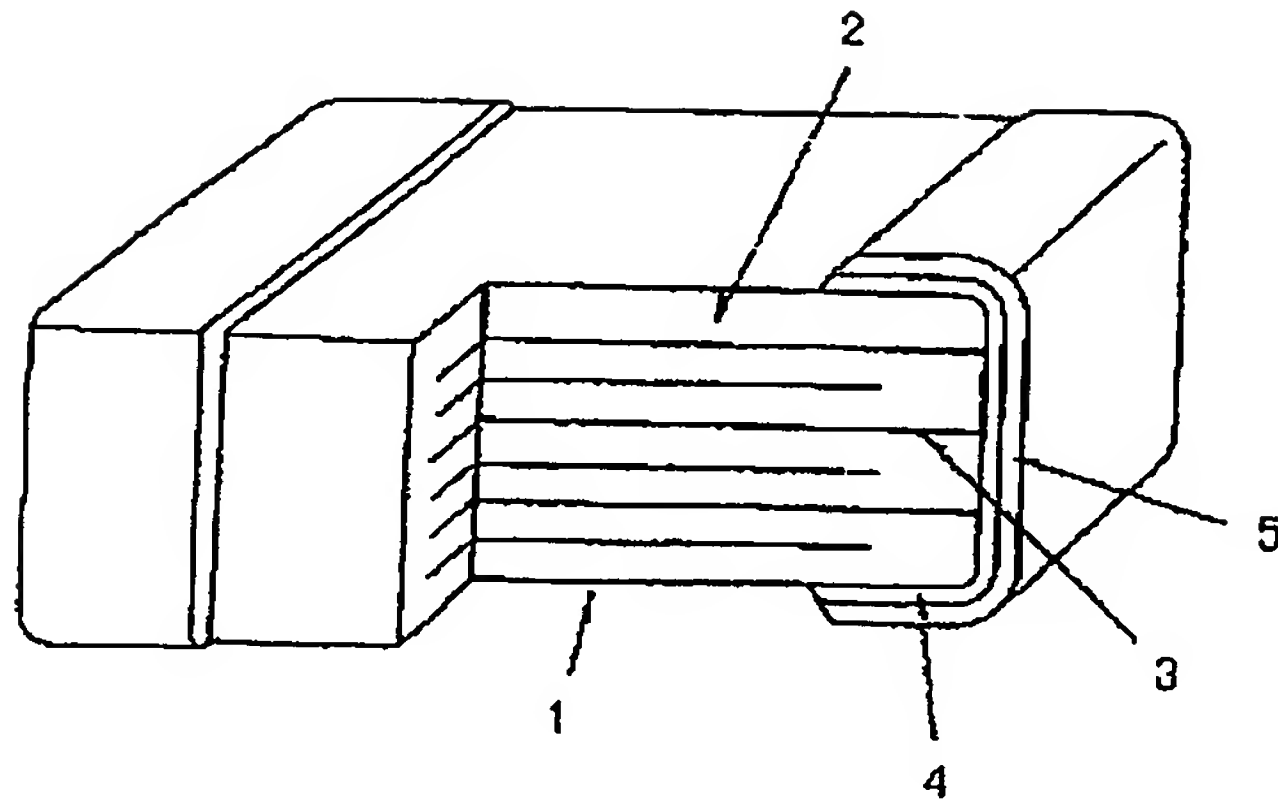
【符号の説明】

- 1…積層セラミックコンデンサ
- 2…セラミック誘電体
- 3…内部電極層
- 4…外部電極層
- 5…メッキ処理層

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、従来の熱硬化性導電ペーストの有する内外電極の接合性の課題を解決し、基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品を提供しようとするものである。

【構成】 高融点の導電粒子及び融点が 3 0 0 ℃以下の金属粉末を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有することを特徴とする積層セラミック電子部品。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 5 6 5 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 1 2 5 2 8 6 2 ]

1. 変成年月日	1 9 9 6 年 4 月 1 5 日
[変更理由]	名称変更
住 所	新潟県新潟市濁川 3 9 9 3 番地
氏 名	ナミックス株式会社